

PATENT
3501-1083

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Martin ALBERS et al.

Conf.

Application No. NEW CONTINUATION

Group

Filed March 23, 2004

Examiner

ELECTRICALLY CONDUCTIVE THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITE

CLAIM TO PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

March 23, 2004

Sir:


Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the priority filing date of the following application(s) for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
FINLAND	20011872	September 24, 2001

Certified copy(ies) of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON


Benoit Castel, Reg. No. 35,041
745 South 23rd Street
Arlington, VA 22202
Telephone (703) 521-2297
Telefax (703) 685-0573
703) 979-4709

BC/ia

Attachment(s): 1 Certified Copy(ies)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
NATIONAL BOARD OF PATENTS AND REGISTRATION

Helsinki 13.2.2004

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Premix Oy
Nurmijärvi

Patenttihakemus nro
Patent application no

20011872

Tekemispäivä
Filing date

24.09.2001

Kansainvälinen luokka
International class

C08K 9/04

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Sähköä johtava termoplastinen elastomeeriseos"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.


Pirjo Kaila
Tutkimussihteeri

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Sähköä johtava termoplastinen elastomeeriseos

- Keksinnön kohteena on sähköä johtava termoplastinen elastomeeriseos, joka käsittää elastomeerimatriisin ja sähköä johtavana
- 5 täyteaineena metallia sisältävä partikkeleita.

Keksinnön tausta

- Polymeerit ja polymeeriseokset ovat yleensä sähköisiltä ominaisuuksiltaan eristeitä. Eräissä sovellutuskohteissa on kuitenkin edullista, että polymeerimateriaalilla on jonkinasteinen sähkönjohtokyky. Tällaisia sovellutus-
- 10 kohteita ovat esimerkiksi antistaattiset pakkaukset, palavien aineiden säiliöt ja putkistot, elektrostaattisesti maalattavat muotokappaleet ja monet muut siinänsä tunnetut sovellutuskohteet. Lisäksi elektronisten laitteiden jatkuva lisääntyminen on johtanut siihen, että yhtäältä niiden elektroniikkaa on suojattava muiden elektronisten laitteiden aiheuttamilta elektromagneettisilta häiriöiltä ja toisaalta niiden ulkopuolelleen aiheuttamia elektronisia häiriöitä on vä-
- 15 hennettävä. Toisin sanoen ko. laitteet on ns. Emi-suojattava. Sähkönjohtokyky aikaansaadaan usein seostamalla matriisimateriaalina toimivaan, oleellisesti sähköä johtamattomaan polymeeriin, johtavana tätemateriaalina toimivia metalli- tai metalloituja partikkeleita, hiiltä tai grafiittia tai niiden yhdistelmiä.

- 20 Termillä elastomeeri tarkoitetaan makromolekyyleistä muodostunutta materiaalia, jolle on ominaista venyvyys ja nopea palautuminen alkupeiräiseen muotoonsa jännityksen lauettua. Tunnetaan sähköä johtavia elastomeeriseoksia, joissa matriisimateriaali on kertamuovattavaa termoset-materiaalia, esimerkiksi silikonipolymeeriä. Tällainen matriisimateriaali on silloitettava
- 25 elastisten ominaisuuksien saavuttamiseksi ja ylipäätään tuotteen käsiteltävyyden mahdollistamiseksi. Silloittaminen vaatii paljon energiaa ja aikaa, sekä erityiset silloitusvälineet, jolloin tuotteiden valmistus on hidasta ja valmistuskustannukset korkeat. Tunnettua tekniikkaa ovat myös sähköä johtavat termoplastiset elastomeeriseokset. Näiden materiaalien prosessointi on nopeaa
- 30 ja halpaa verrattuna kertamuovattaviin materiaaleihin, mutta ominaisvastusarvot ovat useimmiten korkeammat kuin kertamuovattavilla materiaaleilla.

- Jotta elastomeeriseos johtaisi sähköä, pitää siihen seostettujen sähköä johtavien partikkeliin koskettaa toisiinsa tai niiden välisen etäisyyden pitää olla niin pieni että partikkeleiden välissä voi kulkea tehokas tunnelointi-
- 35 virta. Lisäksi partikkeleista pitäisi muodostua matriisimateriaalin lävitse johtavia

ketjuja (G. R. Ruschau et al, J. Appl. Phys. 72, (1992) 953-959). Sähköä johtavien partikkeleiden tilavuusosuuden pitää olla niin suuri, että mainittu ehto toteutuu. Täyteaineen tilavuusosuuden kasvattaminen kuitenkin huonontaa (muun muassa) elastomeeriseoksen mekaanisia ominaisuuksia, työstettävyyttä tai pinnanlaatua. Lisäksi materiaalin hinta usein nousee huomattavasti. Siksi tilavuusosuutta ei voida kasvattaa määrättömästi sähkönjohtokyvyn parantamiseksi.

On tunnettua parantaa sähköä johtavien täyteaineiden sähkönjohtokykyä käsittelemällä partikkelien pintaa eri tavoin. Eräs mahdollisuus on partikkeleiden suora päällystys sähköjohtavalla polymeerillä. Esimerkiksi nikkeliartikkeleita on päällystetty polypyrrolilla menetelmällä, jossa nikkeliartikkeleiden pintaan asetettiin ensin natriumdodekyylisulfaatti (SDS) (Genetti W.B. et al, J. Mater. Sci. 33 (1998), 3085 - 3093). SDS on pintaaktiivinen aine ja muodostaa kaksoiskerroksen nikkeliartikkeleiden ympärille. Tämän jälkeen pyrrolia polymerisoitiin kaksoiskerroksen sisällä. Käsittely paransi huomattavasti partikkeleilla täytetyn polyeteenin ominaisjohtavuutta.

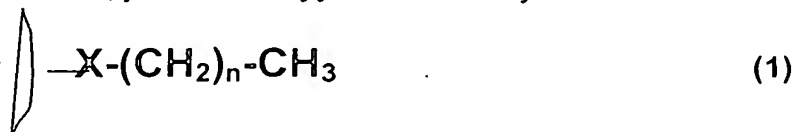
Tunnettuihin sähköä johtaviin termoplastisiin elastomeeriseoksiin liittyy kuitenkin eräs tärkeä ongelma: nimittäin kun niihin kohdistuu puristusvoima nousee seoksen ominaisvastus voimakkaasti. Esimerkiksi puristuksen ollessa noin 10 % on ominaisvastus jopa 100-kertainen tai vieläkin enemmän verrattuna puristamattomaan materiaaliin. Tämä on luonnollisesti oleellinen materiaaliominaisuuden muutos. Yhden esitetyn teorian mukaan ominaisvastuksen pitäisi pienentyä puristuksen vaikutuksesta (G. R. Ruschau et al, J. Appl. Phys. 72, (1992) 953-959). Usein käytännön sovellutuksissa ko. materiaaleista valmistettuihin tuotteisiin, esimerkiksi tiivisteisiin, kohdistuu jonkinasteista puristusta, joten ongelma on erittäin yleinen ja haitallinen.

Keksinnön lyhyt selostus

Tämän keksinnön tarkoituksena on saada aikaan sähköä johtava termoplastinen elastomeeriseos, jolla on aikaisempaa paremmat sähkönjoht ominaisuudet ja jossa myös puristuksen vaikutus sähkönjoht ominaisuuksiin on erittäin alhainen.

Keksinnön mukaiselle termoplastiselle elastomeeriseokselle on tunnusomaista, että sähköä johtavat partikkelit on ainakin osittain päällystetty itseasettuvalla kalvolla, jonka molekyylit vastaavat yleistä rakennetta 1):

35



missä X on neutraali pääteryhmä, joka pystyy muodostamaan stabiilin kompleksin metallipinnan kanssa.

- 5 Keksinnön olennainen ajatus on, että sähköä johtavat partikkelit on ainakin osittain päällystetty molekyylikerroksella, joka käsittää pitkäketjuisia molekyylejä ja joka muodostaa itseasettuvan kalvon partikkelin pintaan (engl. "self-assembled monomolecular layer") ja joka toimii passivointikerroksena. Edelleen erään edullisen sovellutusmuodon ajatuksena on, että X yleisessä
- 10 kaavassa 1 on neutraali pääteryhmä, joka voi muodostaa stabiilin kompleksin metallipinnan kanssa, kuten esimerkiksi merkaptani, 4-pyridiini tai fosfiini. Edelleen erään toisen edullisen sovellutusmuodon ajatuksena on, että n yleisessä kaavassa 1 saa arvon 9 - 19. Edelleen erään kolmannen edullisen sovellutusmuodon ajatuksena on, että mainittujen pitkäketjuisten molekyyliden
- 15 väliin on kiinnittynyt sähköisesti neutraaleja molekyylijohtimia. Vielä erään neljännen edullisen sovellutusmuodon ajatuksena on, että itseasetettuun kalvoon on kiinnittynyt sähköäjohtavia polymeerimolekyylejä, kuten polyaniliinia, polypyrrolia tai polytiofeeniä.

- Keksinnön etuna on, että elastomeerin sähkönjohtavuus on aikaisempaa parempi. Sähkönjohtavuus ei myöskään muutu oleellisesti puristuksen vaikutuksesta. Lisäksi elastomeeriseos on työstettävissä monipuolisesti muoviteollisuudessa yleisesti käytössä olevilla työstölaitteilla ja -menetelmillä, kuten esimerkiksi ruiskuvalulla, ekstruusiolla tai lämpömuovaamalla. Huolimatta hyvästä sähkönjohtokyvystä on keksinnön
- 20 mukaisen elastomeeriseoksen sulaviskositeetti alhainen, jolloin siitä voidaan valmistaa korkealaatuisia ja muodoltaan vaativia tuotteita.

Kuvioiden lyhyt selostus

- Keksintöä selitetään tarkemmin oheisissa piirustuksissa, joissa
- kuvio 1 esittää kaavamaisesti erään keksinnön mukaisen termoplastisen elastomeeriseoksen sähköä johtavia partikkeleita,
- 30 kuvio 2 esittää kaavamaisesti eräiden keksinnön mukaisista sähköä johtavista elastomeeriseoksista valmistettujen koekappaleiden ja eräiden tunnetun tekniikan mukaisista elastomeeriseoksista valmistettujen koekappaleiden ominaisvastuksia koekappaleen puristusasteen funktiona,
- 35 kuvio 3 esittää kaavamaisesti eräiden toisten keksinnön mukaisista sähköä johtavista elastomeeriseoksista valmistettujen koekappaleiden ja

eräiden tunnetun tekniikan mukaisista elastomeeriseoksista valmistettujen koekappaleiden ominaisvastuksia koekappaleen puristusasteen funktiona,

kuvio 4 esittää kaavamaisesti eräiden kolmansien keksinnön mukaisista sähköä johtavista elastomeeriseoksista valmistettujen koekappaleiden ja eräiden tunnetun tekniikan mukaisista elastomeeriseoksista valmistettujen koekappaleiden ominaisvastuksia koekappaleen puristusasteen funktiona, ja

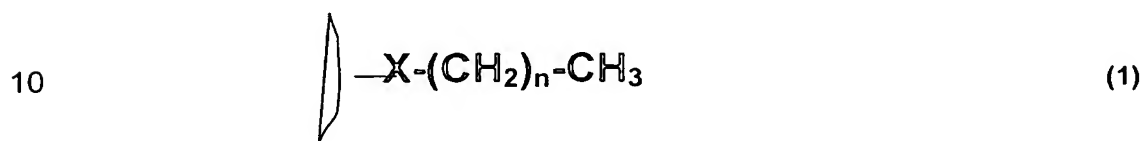
kuvio 5 esittää kaavamaisesti eräiden neljänsien keksinnön mukaisista sähköä johtavista elastomeeriseoksista valmistettujen koekappaleiden ja eräiden tunnetun tekniikan mukaisista elastomeeriseoksista valmistettujen koekappaleiden ominaisvastuksia koekappaleen puristusasteen funktiona.

Keksinnön yksityiskohtainen selostus

Kuviossa 1 on esitetty kaavamaisesti erään keksinnön mukaisen termoplastisen elastomeeriseoksen sähköä johtavia partikkeleita. Keksinnön mukainen sähköä johtava termoplastinen elastomeeriseos sisältää sähköä johtavia partikkeleita. Hopeapartikkeleiden on todistettu soveltuvan erittäin hyvin sähköä johtaviin polymeeriseoksiin korkean ominaisjohtavuuden, ohuen oksidikerroksen ja metallin pehmeiden ansiosta (G. R. Rüscha et al, J. Appl. Phys. vol. 72, 992, 953-959). Hopean korkean hinnan johdosta käytetään yleensä edullisemmasta materiaalista valmistettuja kantajapartikkeleita. Kantajapartikkeli 1 voi olla lasia, polymeeriä tai jotain edullisempaa metallia kuin hopea. Kantajapartikkelin 1 päälle saostetaan sopivanpaksuinen hopeakerros 2. Huomautettakoon kuitenkin, että sähköä johtava metalli voi olla muutakin kuin hopeaa, kuten esimerkiksi rautaa, kuparia, nikkeliä, kromia, kultaa, platinaa, palladiumia tai muuta vastaavaa.

Partikkelit päällystetään edelleen ohuella sähköjohtavalla orgaanisella molekyylikalvolla 3 niin, että partikkeleiden kontaktiresistanssi oleellisesti pienenee ja että partikkeleiden välille syntyy jonkinasteinen vetovoima. Pinnoitteen paksuus asettuu keksinnössä käytettyjen molekyylien pituuksien mukaan noin 12 ja 25 Å:n väliin, ja partikkeleiden pienin mahdollinen kontaktietäisyys on silloin noin 10 - 35 Å eli yhden ja kahden molekyylikerrospaksuuden välillä. Molekyylikerros koostuu ainakin osittain pitkäketjuisesta molekyyleistä 4, jotka muodostavat itseasettuvan kalvon metallin pintaan ("self-assembled monomolecular layer"). Tämä kalvo toimii passivointikerroksena. Passivoinnilla tarkoitetaan tässä yhteydessä pinnan suojaamista ionisilta varauksilta ja sähkökemiallisilta prosesseilta, kuten korroosiolta, sekä pinnan potentiaalin oleellista pudottamista aktivoimalla Van-

der-Waals -vetovoimat partikkeleiden väliin. Pintapotentiaalin ja myös dielektrisyysvakion pudottaminen myös edistää elektronien tunneloitumista yhdestä partikkelista toiseen. Keksinnön mukaisilla itseasettuvilla molekyyleilla on kaavan 1 mukainen yleinen rakenne, jossa hiiliatomien määrä ketjussa on vähintään 10 ja enintään 20 ($n = 9 - 19$), ja jossa X on neutraali pääteryhmä, joka kykenee muodostamaan kompleksin metallin pintaan.



Itseasettavia molekyyleja tunnetaan esimerkiksi artikkeleista A. Ulman, Chem. Rev. 96 (1996) 1533-554 ja C. D. Bain et al. J. Am Chem Soc. 111 (1989) 321-335. Hyvin monelle metallille, kuten Au, Ag, Pd ja Pt sekä Cu ja Fe, sopivia itse-asettavia molekyyleja ovat alkyylimerkaptaanit ja dialkyylidisulfidit (-S-S-). Myös 4-pyridiini, fosfiinit yms. voidaan asettaa metallipinnoille (P. M. Allen et al., J. Electroanal. Chem. 178 (1984), 69-86). Hopeapartikkeleiden yhteydessä käytetään yleisesti pitkäketjuisia alkyylimerkaptaaneja, kuten dodekyylimerkaptaania (DDM) tai oktadekyylimerkaptaania (ODM).

Partikkelin pinnoite voi käsittää myös pitkäketjuisia aromaattisia yhdisteitä eli molekyylijohtimia (molecular wires), jotka pystyvät ankkuroitumaan passivointikerroksen molekyyliden väliin ja välittämään elektroneja yhdestä partikkelista toiseen oman johtavuuden perusteella. Elektronien välittymistä partikkelista toiseen on kuviossa 1 kuvattu nuolilla e. Sähköjohtavia aromaattisia molekyyleja, joilla on tietty ennalta määrätty pituus kutsutaan yleensä "molekyylijohtimiksi" (T. S. Arrhenius et al. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 83 (1986) 5355-, J. M. Tour, Chem. Rev. 96 (1996) 537-553.). Molekyylijohtimien ankkuroituminen itseasetettuun kalvoon voi oleellisesti lisätä kalvon sähkönjohtavuutta (W. M. Albers Suom. Pat. 095574 7.08.1995).

Oleellista on, että molekyylijohtimet ovat neutraaleja, toisin sanoen niillä ei ole ionista varausta, jolloin partikkeleiden välille ei synny sähköstaattisia repulsiovoimia. Molekyylijohtimet ovat hiukan lyhyempiä kuin itseasettavat molekyylit: jäljempänä esitetyissä suoritus-esimerkeissä on käytetty molekyylijohtimia joiden pituus on 7 - 14 Å. Sovelletavissa ovat myös hiukan pidemmät molekyylijohtimet noin 21 Å asti (FI-patentti 95574).

Keksintöä selitetään tarkemmin seuraavissa suoritus-esimerkeissä, joissa käytetyt materiaalit ja reagenssit sekä niiden lyhenteet ovat: DDM = dodekyylimerkaptaani (Aldrich 5,799-8, >98,5 %), ODM = oktadekyylimerkaptaani (Aldrich O-185-8, 98 %), BTZ = bentsotriatsoli (Aldrich 19,044-6, 97 %),
 5 BPD = 4,4'-bipyridyyli (Fluka, 14455, 99%), DPE = 1,2-di(4-pyridyyli)etyleeni (Fluka 43640, >98%), QT = kvatertiofeeni (synteesin kuvaus löytyy: W. M. Albers Suom. Pat. 095574 7.08.1995), DPHT = 1,6-difenyli-1,3,5-heksatrieeni (Fluka 43050, >99 %) ja PANI = polyaniliini (Panipol Oy, Panipol-T, 4.6% liuos tolueenissa).

10 Käytetyt liuottimet ovat: etanoli (Aa ja Ba -laatu, Primalco), tolueeni (nanograde, Malinckrodt 8092), asetoni (tekninen laatu, Tamro), kloroformi (HPLC -laatu, Baker 9174 tai Malinckrodt 4443). Matriisielastomeerinä on kaikissa esimerkeissä käytetty styreenieteenibuteenistyreeni-kopolymeeri (SEBS)-kompoundi. Hopeoidut kuidut ovat tyyppiä SF82TF8 ja pallot S 3000 S3N,
 15 valmistaja Potters Industries Inc.. Silikonivertailunäyte on tyypillinen silikonielastomeeri, jonka johtavana täyteaineena on hopeapäälysteisiä lasipalloja.

Esimerkki 1

Tarkasteltiin molekyylijohtimien suoraa pinnoitusta itseasettumalla
 20 täyteaineen pintaan. Molekyylijohtimena kokeiltiin BPD:n ja DPE:n (Sagara et al, Langmuir 6, 254-262) vaikutusta valmistettujen elastomeerikoekappaleiden ominaisvastusarvoihin. Valmistettiin keksinnön mukaisia sähköäjohtavia elastomeeriseoksia ja mitattiin niistä valmistettujen koekappaleiden ominaisvastusarvot. Lisäksi tutkittiin BTZ:n vaikutusta, koska BTZ on tunnettu siitä,
 25 että se adsorboituu voimakkaasti hopeapinnoille (S. Kapoor, Langmuir 14 (1998) 1021-1025, N. Shibata & S. Suzuki, J. Pat. 3158230, 1991).

Täyteainepartikkelien pinnoitus

Eri yhdistekombinaatioita liuotettiin 250 ml orgaaniseen liuottimeen Taulukko I:n mukaisesti. Liuos lisättiin 60 grammaan hopealla päälystettyihin
 30 lasikuitupartikkeleihin. Syntyntä suspensiota sekoitettiin vähintään 1 tunnin ajan huoneenlämpötilassa, minkä jälkeen suspensio suodatettiin Büchner-suppilossa. Partikkelit huuhdottiin huolellisesti liuottimella kolme kertaa, minkä jälkeen partikkelit kuivatettiin vakuuissa 80 °C lämpötilassa. Partikkelit säilytettiin eksikaattorissa ennen elastomeeriseoksen valmistamista.

Taulukko I

Näytteen Nro	Yhdisteet ja niiden määrät/ 250 ml liuotinta ja 60 g täyteainetta	liuotin (adsorptiovaihe/pesuvaihe)
1a	1.5 g BPD	etanoli/etanoli
1b	1.5 g BPD + 0.5 g BTZ	etanoli/etanoli
2a	1 g DPE	etanoli/etanoli
2b	1 g DPE + 0.5 g BTZ	etanoli/etanoli

Elastomeerin valmistus

- Partikkelit sekoitettiin Brabender -sekoittimessa SEBS-kompostiin 230 °C lämpötilassa kierrosnopeudella 70 min⁻¹. Sekoitus lopetettiin kun seoksen sekoitusvastus vakiintui. Tämä tapahtui noin 4 min sekoituksen jälkeen. Elastomeeriseoksen sähköä johtavan täyteaineen pitoisuus oli 44 tilavuus-%.

Elastomeeriseoksen ominaisvastuksen mitta

- Edellä kuvatulla tavalla valmistetuista elastomeeriseoksista valmistettiin koekappaleet puristamalla seosta kahden kuuman muottilevyn välissä muottionkalossa lämpötilassa 230 °C, minkä jälkeen syntynyt aihio jäähdytettiin puristuksen alaisena. Aihion koko oli 3 x 6 cm ja paksuus 2 mm. Aihioista leikattiin varsinainen koekappale, jonka koko oli 1 x 1 cm.
- Koekappaleiden ominaisvastukset mitattiin käyttämällä HP-4338B -mittalaitetta. Käytetty mittaussignaali oli 11 mV:n vaihtovirtaa taajuudella 1 kHz.

- Mittaustilanteessa koekappaleet sovitettiin kahden suorakaiteen muotoisen ja kultapinnoitetun elektrodin väliin. Koekappaleen puristusta lisättiin vaiheittain momenttiavaimella niin, että koekappaleeseen vaikuttava puristusvoima oli 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30 tai 35 cNm. Koekappaleen paksuus mitattiin jokaisen puristusvoiman lisäyksen jälkeen. Koekappaleen ominaisvastus mitattiin juuri ennen seuraavaa puristusvoiman lisäystä. Mittaustilanteen vastuksen 0-taso määritettiin kytkemällä piiri oikosulkuun erillisellä oikosulkujohdolla koekappaleen ollessa puristettuna elektrodien väliin. Oikosulku purettiin minkä jälkeen luettiin vastusarvo.

Tulokset

Kuviossa 2 on esitetty koekappaleiden ominaisvastusarvot koekappaleen puristusasteen funktiona. Puristusaste-% esittää puristuksenalaisen koekappaleen paksuuden muutosta puristamattoman koekappaleen paksuuden suhteen. Kuviossa on esitetty myös kahden tunnetun tekniikan mukaisista elastomeeriseoksista valmistetun vertailukoekappaleen ominaisvastusarvot samalla tavalla mitattuina kuin edellä on kuvattu. Ensimmäinen vertailukoekappale "V1, Unmodified" on valmistettu termoplastisesta SEBS -

5 compoundista jonka sähköäjohtavana täyteaineena on hopealla päällystettyjä lasikuitupartikkeleita, joita ei ole käsitelty keksinnön mukaisesti. Toinen

10 vertailukoekappale "V2, Commercial Sample" on silikonielastomeeriä. Kuten kuvioista 2 nähdään, puristusasteen kasvaessa kasvaa tunnettua termoplastista tekniikkaa edustavan V1:n ominaisvastus voimakkaasti. Erityisesti näin käy kun puristusaste on 5 - 6 % tai enemmän. Sen sijaan

15 termoset-materiaalista valmistetun V2:n ominaisvastus ei juuri muutu puristuksen vaikutuksesta ja sen ominaisvastus on alhaisin kaikista mitatuista koekappaleista kautta koko puristusalueen.

Kuviosta 2 voidaan havaita, että BPD:n itseasettuminen hopeapartikkeleiden pintaan huonontaa jonkin verran elastomeerin ominaisvastusarvoja; sen sijaan DPE parantaa elastomeerin ominaisvastusarvoja puristuksen funktiona. BTZ:n vaikutus on erittäin vähäinen BPD:n yhteydessä ja DPE:n yhteydessä sen vaikutus on merkityksetön. Siis, erittäin lyhyet itseasettuvat aromaattiset yhdisteet eli erittäin lyhyet molekyylijohtimet eivät paranna sähköjohtavuusominaisuuksia, mutta pidemmät – vähintään 7 Å pitkät –

20 molekyylijohtimet toimivat oleellisesti paremmin.

25

Esimerkki 2

Esimerkissä 2 tutkittiin oktadekyylimerkaptaanin ODM ja eri aromaattisten yhdisteiden vaikutusta valmistettujen elastomeeri-koekappaleiden ominaisvastusarvoihin. Kuitumaisten täyteainepartikkeliin pinnoitus

30 suoritettiin kuten esimerkissä 1. Elastomeerin valmistus sekä elastomeeriseoksen ominaisvastuksen mittaaminen suoritettiin kuten esimerkissä 1. Käytetyt yhdisteet ja niiden määrät ovat esitetty Taulukossa II.

Taulukko II

Näytteen Nro	Yhdisteet ja niiden määrät/ 250 ml liuotinta ja 60 g täyteainetta	liuotin (adsorptiovaihe/pesuvaihe)
3a	1 g ODM	tolueeni/tolueeni
3b	1 g ODM + 0.24 g QT) ¹	tolueeni/asetoni
4a	1 g ODM	kloroformi/kloroformi
4b	1 g ODM + 0.5 g BTZ	kloroformi/kloroformi
4c	1 g ODM + 0.24 g QT) ²	kloroformi/kloroformi
4d	1 g ODM + 0.24 g DPHT	kloroformi/kloroformi
5a) ⁰	1 g ODM + 0.24 g DPHT	kloroformi/kloroformi

¹) QT ei liuennut täydellisesti, ²) liuos oli suodatettava

Tulokset

Esimerkin 2 mukaisten elastomeeriseosten ominaisvastuksia on esitetty kuviossa 3. Pelkästään ODM:llä päällystetyillä hopeakuitupartikkeleilla täytettyjen elastomeeriseosten ominaisvastukset (näytteet 3a ja 4a) ovat selvästi alhaisemmat kuin vertailunäytteen V1 ominaisvastus. Ero havaitaan jo erittäin alhaisilla puristusasteilla ja se kasvaa erityisesti puristusasteen noustessa yli 5 - 6 %:n. ODM:llä päällystetyistä seoksista parhaat ominaisvastusarvot esittää seos 3a eli tolueeniin liuotettu ODM. Esimerkiksi 9 %:n puristusasteella 3a:n ominaisvastus laskee noin 14 %:in ja 12 %:n puristusasteella noin 10 %:in V1:n ominaisvastusarvoihin verrattuna.

Seoksilla 3b, 4b ja 4c, eli ODM:lla, johon on kiinnittynyt joko QT tai BTZ, saavutetaan ominaisvastusarvoja, jotka ovat varsinkin yli 5 - 6 %:n puristuksilla aivan oleellisesti alhaisemmat kuin vertailunäytteen V1. Lisäksi niiden ominaisvastusarvo pysyy varsin muuttumattomana koko mitatulla puristusalueella. Kuitenkin parhaimmat tulokset saadaan seoksella 4d ja 5a eli sähköä johtavilla partikkeleilla, jotka on päällystetty ODM:llä ja siihen kiinnittyneellä DPHT:llä. Vaikka seos 4d ominaisvastus on vielä noin kaksinkertainen vertailunäytteeseen V2 nähden, pysyy sen ominaisvastus oleellisesti vakiona puristusalueella 4 - 10 %. Alle 4 %:n puristusalueella ominaisvastus ensin laskee – kuten myös vertailunäytteen V2 ja muidenkin näytteiden. Tämä johtunee elektrodien ja elastomeerin välisen kontaktivastuksen alenemisesta. Kun käytetään hopealla pinnoitettuja palloja (50 tilavuus-% koko elastomeeriseoksesta) hopealla pinnoitettujen kuitujen sijaan (näyte 5a) ominaisvastuksen käyttäytyminen puristuksen vaikutuksesta muuttuu oleellisesti. Ensinnäkin ominaisvastus on kauttaaltaan huomattavasti pienempi

kuin kaupallisella vertailunäytteellä V2, ja vastusarvot pysyvät alhaisina hyvin suurillakin puristusasteilla.

Esimerkki 3

Esimerkki 3 käsittelee oktadekyylimerkaptaanin ODM ja dodekyylimerkaptaanin DDM sekä 1,6-difenyyli-1,3,5-heksatrieenin DPHT vaikutusta elastomeerien ominaisvastukseen. Näissä kokeissa on käytetty pinnoitettuja palloja (50 tilavuus-% koko elastomeeriseoksesta) hopealla pinnoitettujen kuitujen sijaan ja liuottimena on ollut tolueeni, jonka käyttöturvallisuus on kloroformia parempi. Käytetyt yhdisteet on esitetty taulukossa III. Täyteainepartikkelien pinnoitus tapahtui kuten esimerkeissä 1 ja 2, mutta ainemäärä puolitettiin täyteaineen määrän suhteen. Elastomeerin valmistus sekä elastomeeriseoksen ominaisvastuksen mittaaminen suoritettiin samalla tavalla kuin esimerkeissä 1 ja 2.

15 Taulukko III

Näytteen Nro	Yhdisteet ja niiden määrät/ 125 ml liuotinta ja 60 g täyteainetta	liuotin
6a	0.5 g ODM	tolueeni
6b	0.5 g ODM + 0.12 g DPHT	tolueeni
7a	0.5 g DDM	tolueeni
7b	0.5 g DDM + 0.12 g DPHT	tolueeni

Tulokset

Kuviossa 4 on esitetty eri elastomeeriseoksien ominaisvastusarvot puristuksen funktiona. Kun näyte 5a (Taulukko II) antaa huomattavasti alemman ominaisvastuksen kun kaupallinen vertailunäyte V2, liuottimen vaihto ja itseasettuvien yhdisteiden määrien puolittaminen antaa ominaisvastusarvoja, jotka ovat lähes samoja kuin vertailunäytteellä V2. DPHT:n vaikutus on tässä tapauksessa vain hyvin vähäinen ja DDM antaa melko samoja tuloksia kuin ODM.

Esimerkki 4

Esimerkissä 4 tutkittiin ODM:n ja polyaniliinin PANI vaikutusta elastomeerien ominaisvastusarvoihin. Valmistettiin erilaisia täyteainenäytteitä taulukon IV mukaisesti. Täyteainepartikkelien pinnoitus, johtavan elastomeerin valmistus sekä elastomeeriseoksen ominaisvastuksen mittaaminen olivat kuten

esimerkissä 3. Polyaniliinin valmistus on kuvattu mm. artikkelissa Y. Cao et al, Synth. Met. 55-57 (1993) 3514 - 3519).

Taulukko IV

Nro	Yhdisteet ja niiden määrät	liuotin
6c1	0.5 g ODM + 0.12 g PANI	tolueeni
6c2	0.12 g PANI	tolueeni
6c3	0.5 g ODM + 0.12 g PANI)*	tolueeni
6c4	0.5 g ODM + 0.12 g PANI)**	tolueeni

- 5) partikkelit ensin sekoitettu 1½ tunnin ajan ODM:llä (tai DDM:llä), ja sen jälkeen lisättiin PANI ja jatkettiin sekoitusta 3 tuntia.
)** partikkelit ensin sekoitettu 1½ tunnin ajan ODM:llä, ja sen jälkeen lisättiin PANI ja jatkettiin sekoitus 1½ tuntia.

Tulokset

- 10 Taulukon IV mukaisesti tehtyjen elastomeeriseosten ominaisvastuskäyrät on esitetty Kuviossa 5. Polyaniliinin PANI, näyte 6c2, saostus pallomaisten partikkeleiden pintaan alentaa jonkin verran ominaisvastusta vertailunäytteeseen V3 verrattuna, mutta puristuksen vaikutus on merkittävä. Pelkän ODM:n, näyte 6a, taulukko III, vaikutus on oleellisesti suurempi ja sillä
 15 saavutetaan ominaisvastuksia, jotka ovat lähes samoja kuin vertailunäytteellä V2, jonka ominaisvastukseen puristuksen lisääminen on vaikuttanut vain vähän. Saostettaessa PANI:a ja ODM:a samanaikaisesti hopeapallojen pintaan, näyte 6c1, ominaisvastus laskee vielä jonkin verran alemmaksi, alle kaupallinen vertailunäyte V2. Melko samankaltaisia tuloksia saadaan kun
 20 päällystetään hopeapallot ensin ODM:llä ja 1½ tuntia myöhemmin lisätään PANI.

Johtopäätökset

- Erään yksinkertaisen mallin mukaan sähköjohtavan komposiitin resistanssi (R_c) koostuu viidestä tekijästä (G. R. Ruschau et al, J. Appl. Phys. 72 (1992) 953-959):
 25 1. ulkoisten elektrodien ja komposiitin välinen resistanssi (R_e),
 2. täyteainepartikkelin ominaisvastus (R_i),
 3. täyteainepartikkelien välinen kontaktiresistanssi (R_p),
 4. (keskimääräinen) partikkeleiden määrä johtavassa ketjussa (M),
 30 5. johtavien ketjujen määrä (N)

Komposiitin resistanssi, jossa itse matriisi ei ole sähköjohtava, voidaan silloin kuvata seuraavalla yhtälöllä:

$$R_c = 2R_e + \frac{(M-1)R_p + MR_i}{N}$$

Täyteainepartikkelin ominaisvastukseen voidaan vaikuttaa matriisin ja täyteaineen valinnalla. Kontaktiresistanssiin (ja myös ketjuuntumiseen) voidaan vaikuttaa täyteainepartikkeleiden pinnan ominaisuuksia muuttamalla. Ensimmäinen tärkeä ilmiö on kontaktiresistanssi. Kun väliaine partikkeleiden välissä on eriste, kontaktiresistanssi määräytyy käytännössä tunnelointiresistanssin mukaan. Elektronien tunneloituminen on tehokasta kun partikkelit tulevat lähemmäksi toisiaan kuin noin 8 nm. Lisäksi tunneloitumiseen vaikuttaa partikkeleiden välissä olevan aineen ominaisuudet, mm. potentiaalivalli, joka määräytyy aineen paksuuden ja dielektrisyysvakion mukaan. Pinnoittamalla hopeapartikkeleita itseasetuvalla monomolekylaarisella kalvolla voidaan alentaa tämän resistanssin ainakin kolmella tavalla: (1) oksidikerros voidaan korvata paremman sähköjohtavalla sulfidi-kerroksella, ja (2) väliaine (alkyyliketju) alentaa huomattavasti potentiaalivallia, mikä edistää elektronin tunneloitumista myös pitempien etäisyyksien ylitse, ja (3) pitkä alkyyliketju vähentää pintapotentiaalia ja pintavarausta, jolloin partikkelit muodostuvat heikkojen van-der-Waals vetovoiman avulla ketjuja matriisipolymeerin sisään.

Patenttihakemus JP-298683 kuvaa merkaptaanien, bentsotriatsolin ja parafiinin yhteisvaikutusta hopeapintojen kontaktiresistanssin alentamiseen, korroosion estämiseen ja alhaisen liukuvastuksen säilyttämiseen. Elastomeeriseoksissa käytettyjen hopeapartikkeleiden pinnoittamiseen sen sijaan ainakin bentsotriazolin ja merkaptaanien yhteisvaikutus kontaktiresistanssin alentamiseen ei ole kovin merkittävä: merkaptaanin itse on kyllin tehokas alentamaan kontaktiresistanssin sopivalle tasolle ja minimoimaan puristusvoimien vaikutusta. Sen sijaan kontaktiresistanssi alennee merkittävästi kun neutraaleja molekyylijohtimia lisätään itse-asettavuusprosessin aikana.

Vaikka ODM:n vaikutusmekanismi on vielä epäselvä eteenkin teoreettisella tasolla, se käytännön kokeissa on osoittautunut alentavan oleellisesti elastomeeriseoksen ominaisvastusta erityisesti kappaleissa, joihin kohdistuu puristusvoimia. Puristusvoimat vaikuttavat jonkin verran kaikkien partik-

keleiden muodostamiin ketjuihin, siis yhtälön M ja N arvot ja partikkeleiden keskimääräiseen etäisyyteen sähköäjohtavissa ketjuissa. Mittauksista voidaan havaita, että kun partikkeleiden välinen kontaktiresistanssi on alentunut pelkästään ei-johtavan alkyylimerkaptaanin vaikutuksesta, puristusvoimatkaan
 5 eivät enää vaikuta kovin voimakkaasti. Se saattaa tarkoittaa, että väliaineen vaikutuksesta elektroneiden tunneleutuminen on parantunut myös kun sähköä johtavien partikkelien etäisyys kasvaa.

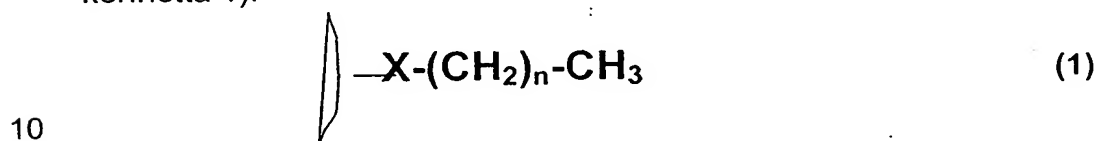
Oligomeeriset molekyylijohtimet ja sähköäjohtavat polymeerit voivat kiinnittää ODM:in ja alentavat partikkelin ominaisvastusta vielä lisää. Kontakti-
 10 resistanssi voi tässä tapauksessa määräytyä enemmän molekyylijohtimien johtavuuden eikä tunneleutumisprosessin mukaan. Tämä johtaa myös siihen, että puristuskäyrät tasoittuvat vielä enemmän.

Esimerkit ja niihin liittyvä selitys on tarkoitettu vain havainnollistamaan keksinnön ajatusta. Yksityiskohdiltaan keksintö voi vaihdella patentti-
 15 vaatimusten puitteissa. Niinpä keksintö ei luonnollisestikaan rajoitu oheisissa esimerkeissä esitettyihin seoksiin. Johtavan täyteaineen partikkelin perusmuoto voi olla esimerkiksi pallo, kuutio, hiutale, kuitu tai jokin muu sinänsä tunnettu partikkelimuoto. Täyteaine voi myös sisältää kahta tai useampaa eri partikkelimuotoa. Täyteainepartikkeli voi olla kauttaaltaan johtavaa materiaalia
 20 tai se voi olla johtavalla materiaalilla pinnoitettuja partikkeleita. Johtava täyteaine voi olla muutakin metallia kuin hopeaa, kuten esimerkiksi rautaa, kuparia, nikkeliä, kromia, kultaa, platinaa tai palladiumia. Voidaan myös soveltaa kahden tai useamman johtavan täyteaineen seosta. Johtavan täyteaineen pitoisuus elastomeeriseoksessa voi luonnollisesti vaihdella sinänsä
 25 tunnetuissa rajoissa.

Elastomeerimatriisi voi muodostua paitsi yhdestä niin myös kahdesta tai useammasta polymeerimateriaalifaasista, joista ainakin yksi on jatkuva faasi, eli matriisilla voi olla ns. IPN -rakenne (Interpenetrating Polymer Networks). Kyseisen tyyppisiä rakenteita on esitetty esimerkiksi US-patentissa
 30 5 844 037, kansainvälisessä patenttihakemuksessa WO 9941 304, EP-patenttihakemuksessa 0 272 541, EP-patenttihakemuksessa 0 718 350 ja EP-patenttihakemuksessa 0 581 541. IPN -matriisissa sähköä johtava täyteaine sekoitetaan jatkuvaan polymeerimateriaalifaasiin.

Patenttivaatimukset

1. Sähköä johtava termoplastinen elastomeeriseos, joka käsittää elastomeerimatriisin ja sähköä johtavana täyteaineena metallia sisältävä partikkeleita, t u n n e t t u siitä, että sähköä johtavat partikkelit on ainakin osittain päällystetty itseasettuvalla kalvolla, jonka molekyylit vastaavat yleistä rakennetta 1):



missä X on neutraali pääteryhmä, joka pystyy muodostamaan stabiilin kompleksin metallipinnan kanssa.

- 15 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen termoplastinen elastomeeriseos, t u n n e t t u siitä, että X on merkaptani (SH), 4-pyridiini tai fosfiini (P).

- 20 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen termoplastinen elastomeeriseos, t u n n e t t u siitä, että yleisen rakenteen (1) n on 9 - 19.

- 25 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen termoplastinen elastomeeriseos, t u n n e t t u siitä, että itseasettuvaan kalvoon on sovitettu neutraaleja molekyylijohtimia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen termoplastinen elastomeeriseos, t u n n e t t u siitä, että mainittujen molekyylijohtimien pituus on 7 - 21 Å.

- 30 6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen termoplastinen elastomeeriseos, t u n n e t t u siitä, että mainitut molekyylijohtimet ovat kvatertiofeeni (QT) tai difenyylihexatrieeni (DPHT) -molekyylejä.

- 35 7. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen termoplastinen elastomeeriseos, joka t u n n e t t u siitä, että itseasetettuun kalvoon on sovitettu sähköäjohtavaa polymeeria.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen termoplastinen elastomeeriseos, tunnettu siitä, että sähköäjohtava polymeeri on polyaniliinia (PANI), polypyrrolia ja/tai polytiofeenia.

5

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen termoplastinen elastomeeriseos, tunnettu siitä, että elastomeerimatriisi käsittää ainakin kaksi polymeerifaasia.

10

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen termoplastinen elastomeeriseos, tunnettu siitä, että se käsittää styreenieteenibuteenistyreeni-kopolymeeria (SEBS).

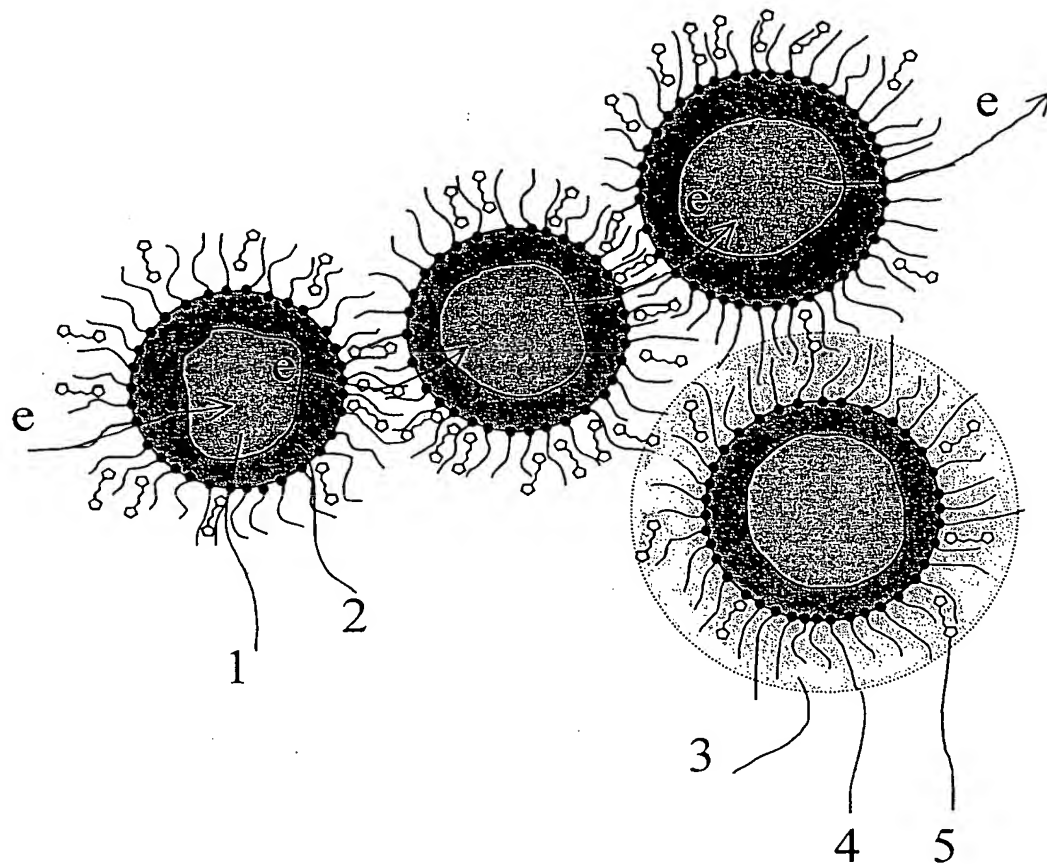
(57) Tiivistelmä

Sähköä johtava termoplastinen elastomeeriseos, jossa on elastomeerimatriisi ja sähköä johtavana täyteaineena metallilla päällystettyjä partikkeleita. Sähköä johtavat partikkelit on ainakin osittain päällystetty itseasettuvalla (self-assembled) molekyylikerroksella. Päällyste voi valinnaisesti sisältää molekyylijohtimia, joka asettuvat itseasetettujen molekyylien väliin. Keksinnön mukaisen termoplastisen elastomeerin ominaisvastus on alhainen eikä se nouse oleellisesti puristuksen vaikutuksesta.

(Kuva 1)

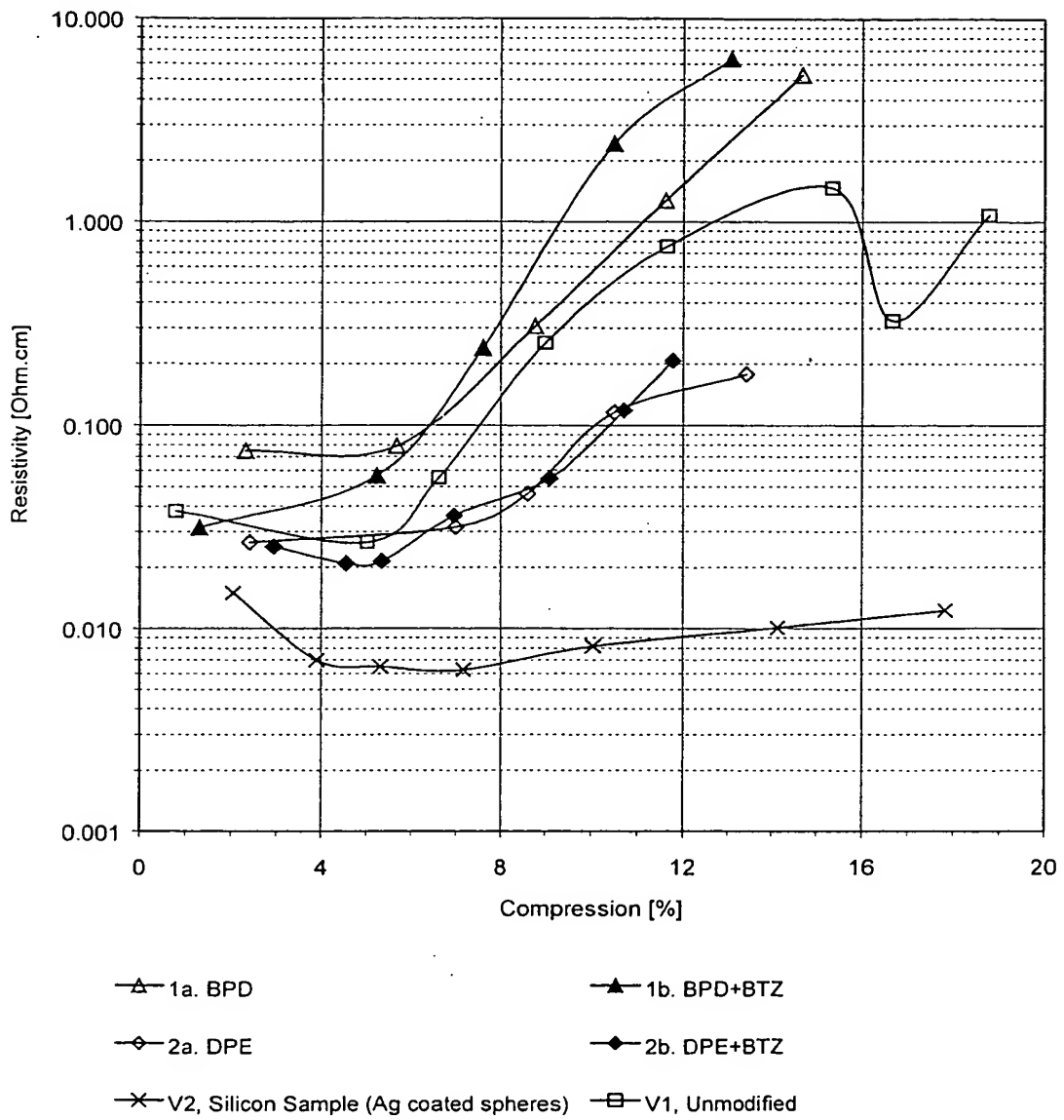
1/5
L5

Fig. 1



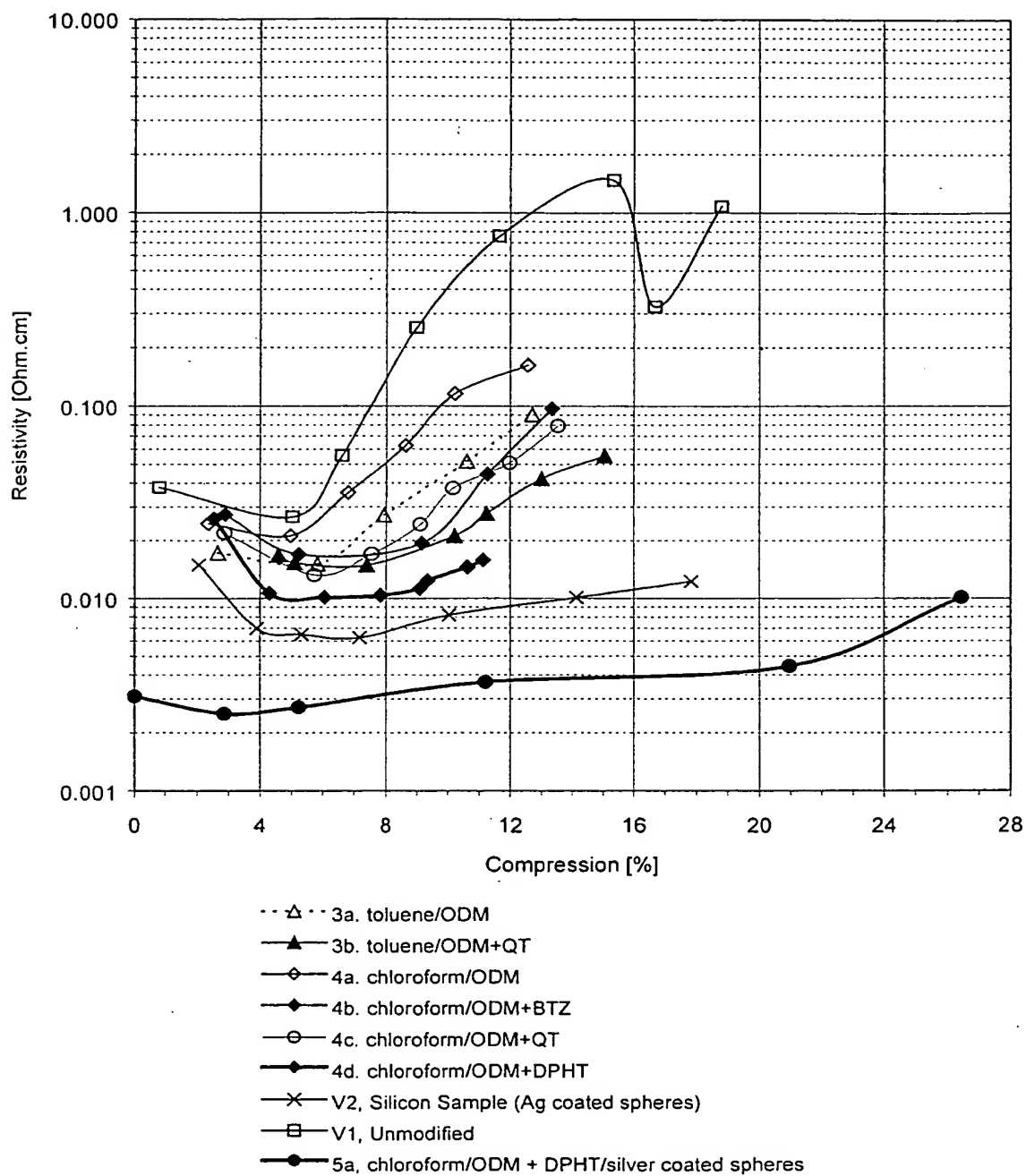
2/5
L5

Fig. 2



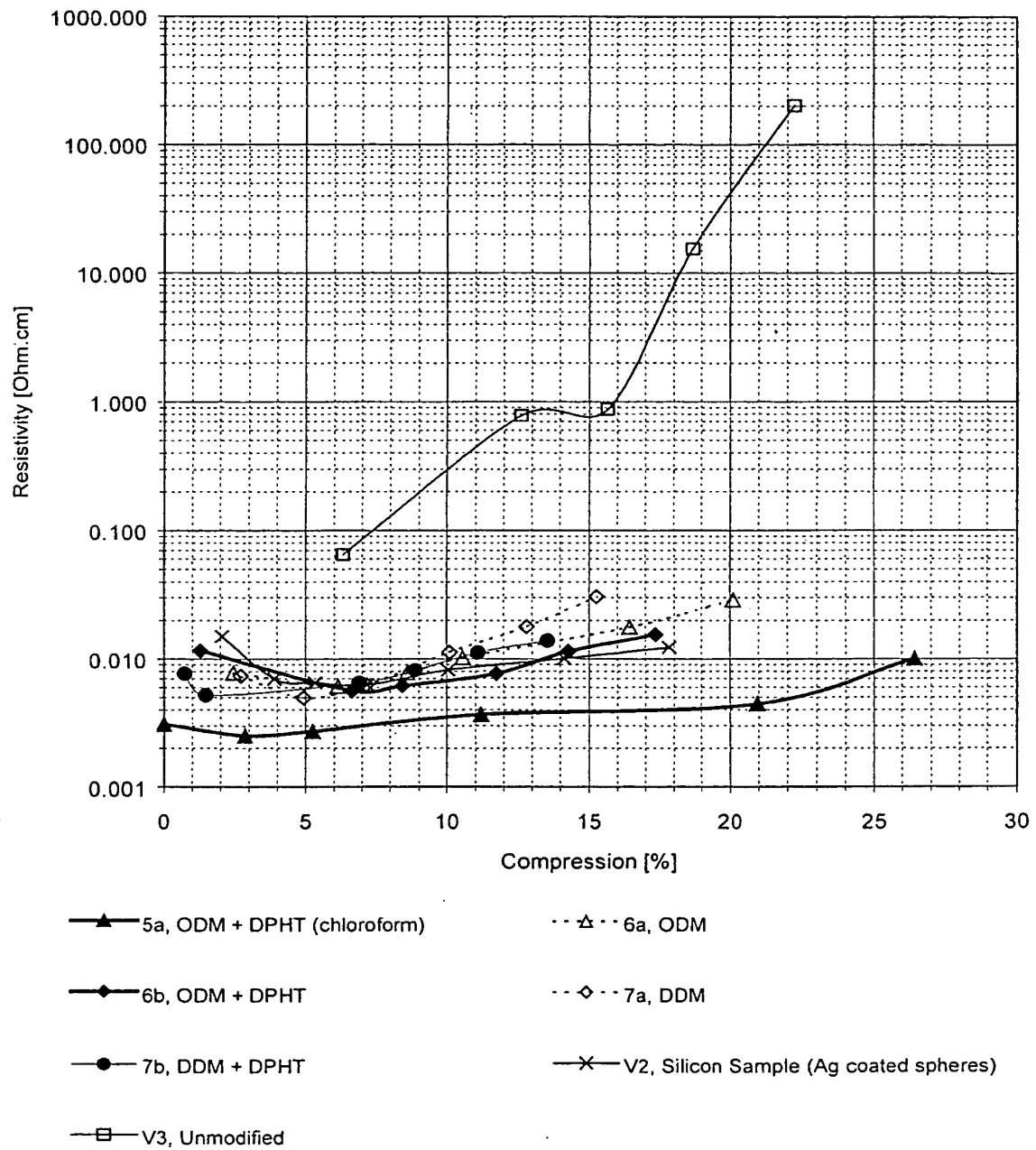
3/5
L5

Fig. 3



4/5
L5

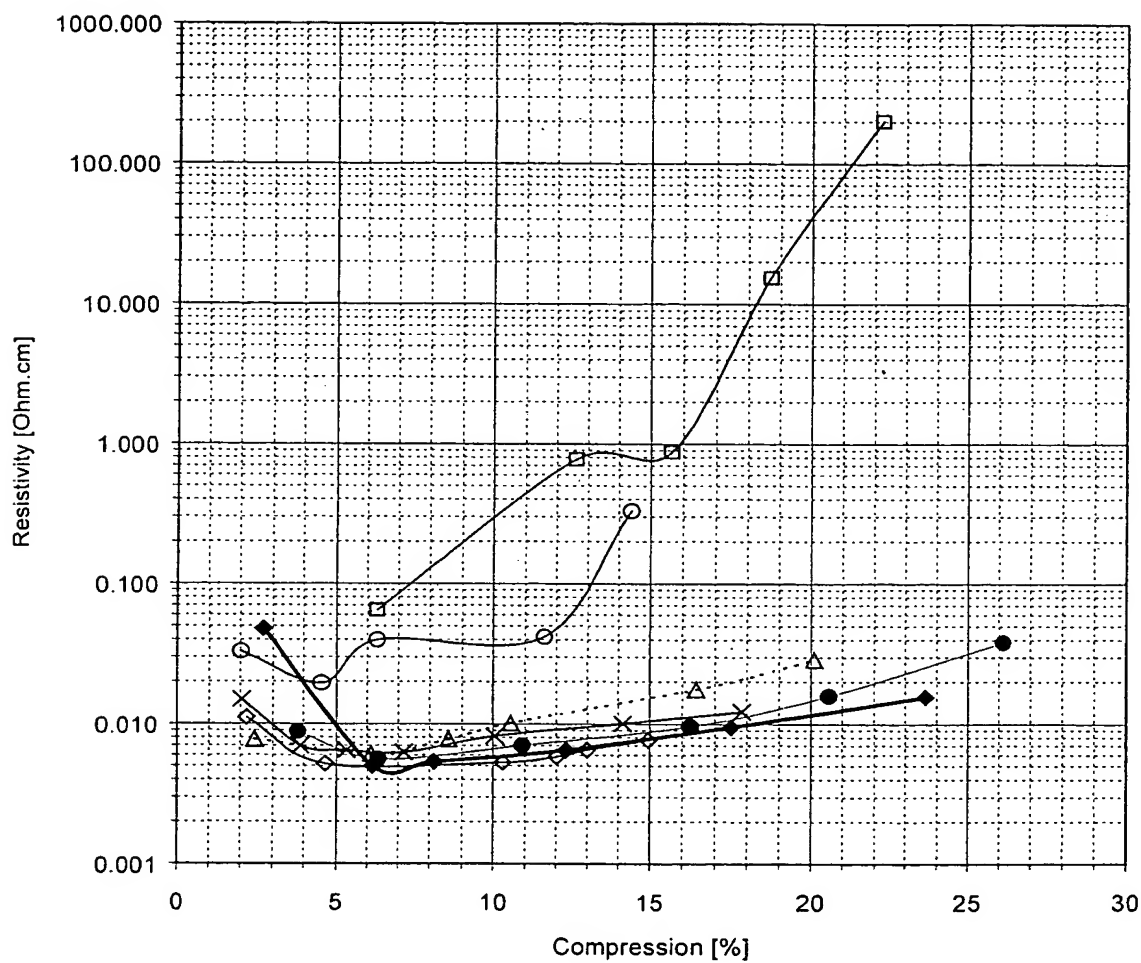
Fig. 4



5/5

L5

Fig. 5



---△--- 6a, ODM

—○— 6c2, PANI

—◇— 6c1, ODM + PANI

—●— 6c3, ODM + PANI

—◆— 6c4, ODM + PANI

—□— V3, Unmodified

—×— V2, Silicon Sample (Ag coated spheres)